

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 155 507**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85101668.3

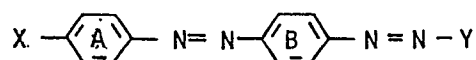
(51) Int. Cl.⁴: **C 09 B 31/02**
C 09 K 19/24

(22) Anmeldetag: 15.02.85

(30) Priorität: 21.02.84 DE 3406209

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.85 Patentblatt 85/39(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Etzbach, Karl-Heinz, Dr.
Bensheimer Ring 9 A
D-6710 Frankenthal(DE)(72) Erfinder: Vamvakaris, Christos, Dr.
Riedweg 6
D-6701 Kallstadt(DE)

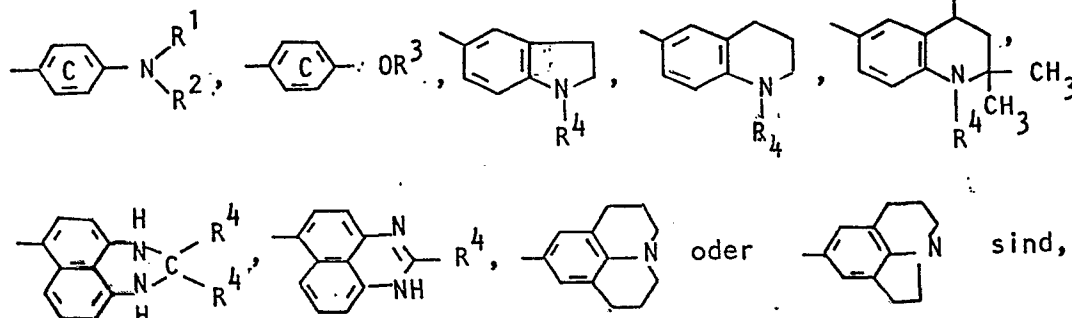
(54) Azofarbstoffe und flüssigkristalline Materialien enthaltend diese Farbstoffe.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen
Formel I

I

in der

X ein 5-Ring-Heterocyclus der Oxazol-, Oxdiazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Imidazol- oder Triazolreihe und
Y ein Rest der Formel



sind,

./...

wobei die Ringe A, B und C noch substituiert und durch einen Benzring anelliert sein können und wobei

R¹ und R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl oder zusammen mit dem Stickstoff Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino,

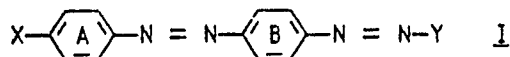
R³ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Acyl, Alkoxy- oder Aroxy-carbonyl oder Arylsulfonyl und

R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbstoffe in flüssigkristallinen Medien.

Azofarbstoffe und flüssigkristalline Materialien enthaltend diese Farbstoffe

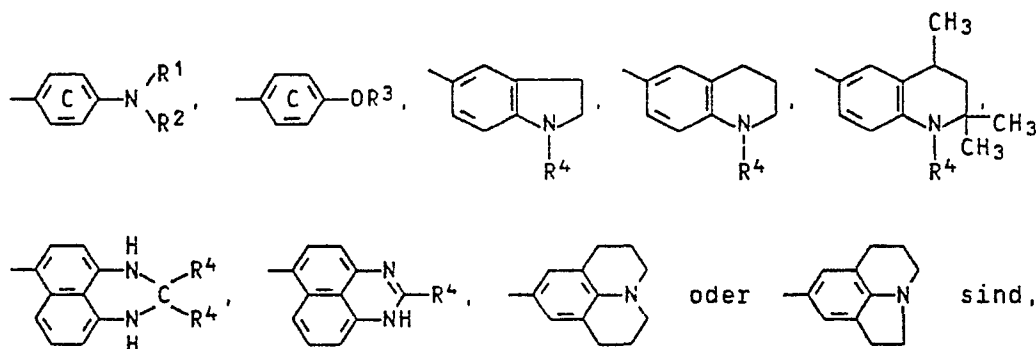
Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

X ein 5-Ring-Heterocyclus der Oxazol-, Oxdiazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Imidazol- oder Triazolreihe und

Y ein Rest der Formel



wobei die Ringe A, B und C noch substituiert und durch einen Benzring anelliert sein können und wobei

R¹ und R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl oder zusammen mit dem Stickstoff Piperidino, Pyrrolidino oder Morpholino,

R³ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Acyl, Alkoxy- oder Aroxy-carbonyl oder Arylsulfonyl und

R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl sind.

Der Ring A kann beispielsweise noch durch Chlor, Brom, Cyan, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Hydroxy substituiert sein.

Für den Ring B kommen als Substituenten z.B. Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl-amino, Propionyl-amino oder ein anellierter Benzring in Betracht.

0155507

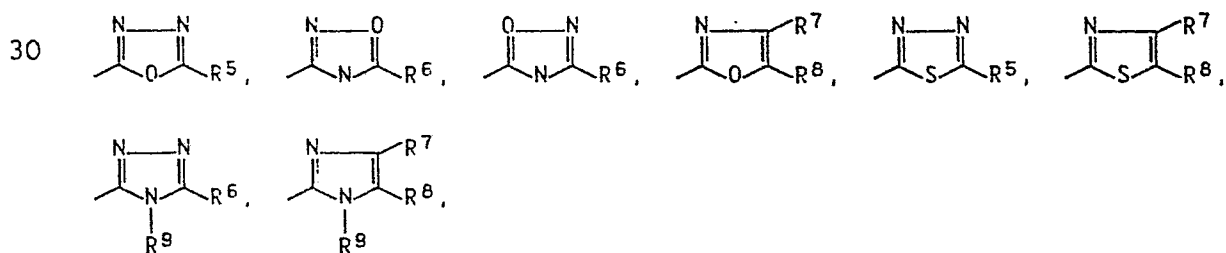
Der Ring C kann als Substituenten z.B. Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Propionylamino oder einen anellierten Benzring tragen.

- 05 Reste R^1 und R^2 sind neben Wasserstoff z.B.: Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Dodecyl, Cyclohexyl, 2-Phenylethyl, 2-Cyanethyl, 2-Oxethyl, 2-Acetoxethyl, 2-Butyryloxethyl, Allyl, Phenylmethyl, 4-Butyl-phenylmethyl, 4-Cyclohexyl-phenylmethyl, 4-(4'-Butylcyclohexyl)-phenylmethyl.
- 10 Reste R^3 sind z.B.: gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenylmethyl, 2-Phenylethyl, 4-(C_1 - bis C_{12} -Alkyl)-phenylmethyl, 4-Cyclohexyl-phenylmethyl, 4-(4'- C_1 - bis C_7 -Alkylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4'(C_1 - bis C_{12} -Alkoxy)-phenylmethyl, 4-Phenoxyphenylmethyl, 4-Phenylmethyloxy-phenylmethyl, 4(C_1 - bis C_{12} -
- 15 Alkanoyloxy)-phenylmethyl oder Benzoyloxy-phenylmethyl.

- Einzelne Reste R^3 sind neben den bereits genannten z.B.: Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, iso-Nonyl, Dodecyl, 2-Butoxy-ethyl, Cyclohexyl, 4-Butyl-phenylmethyl, 4-(4'-Ethylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4-(4'-
- 20 Propylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4-(4'-Butylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4-(4'-Pentylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4-(4'-Heptylcyclohexyl)-phenylmethyl, 4-Butyloxy-phenylmethyl, 4-iso-Nonyloxy-phenylmethyl, 4-Butyryloxy-phenylmethyl oder 4-Capronyloxy-phenylmethyl.

- 25 Reste R^4 sind neben Wasserstoff z.B.: Methyl, Ethyl, Butyl oder Cyclohexyl.

Die Reste X entsprechen im einzelnen beispielsweise den Formeln:



in denen

- 05 R⁵ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,
gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Cycloalkyl-mercapto,
R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,
R⁷ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder
Phenyl oder Carbonester,
R⁸ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder
Phenyl oder Carbonester,
R⁷ und R⁸ zusammen einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten
10 Benzring und
R⁹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder
Phenyl sind.

- 15 Reste R⁵ sind beispielsweise C₁- bis C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁- bis
C₁₂-Alkoxy, Phenyl oder Phenoxy substituiertes C₂- oder C₃-Alkyl, Phenyl-
methyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch C₁- bis C₁₂-Alkyl,
Phenylmethyl, Phenylethyl, C₁- bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, Phenylmethyloxy,
C₁- bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Phenyl, Diphenyl, Cyclohexyl, 4-(C₁-
bis C₇-Alkylcyclohexyl), Carbonester oder Chlor substituiertes Phenyl, C₁-
20 bis C₁₂-Alkylthio, C₅- bis C₇-Cycloalkylthio, durch C₁- bis C₁₂-Alkyl,
Phenylmethyl, Phenylethyl, C₁- bis C₁₂-Alkoxy, Phenoxy, Phenylmethyloxy,
C₁- bis C₁₂-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Phenyl, Diphenyl, Cyclohexyl, 4-(C₁-
bis C₇-Alkylcyclohexyl), Carbonester oder Chlor substituiertes Phenyl-
methylthio oder gegebenenfalls substituiertes 2-Phenylethylthio.

- 25 Einzelne Reste R⁵ sind z.B.: Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl,
Pentyl, 3-Heptyl, Octyl, Nonyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl,
2-Butoxyethyl, 2-Phenylethyl, 3-Butoxypropyl, Cyclopentyl, Phenyl, 4-
Methylphenyl, 4-Butylphenyl, 4-Octylphenyl, 4-Nonylphenyl, 4-Butoxyphenyl,
30 4-iso-Nonyloxyphenyl, 4-Butyryloxyphenyl, 4-Benzoyloxyphenyl, 4-Phenyl-
phenyl, 4-Cyclohexylphenyl, 4-(4'-Ethyl-cyclohexyl)-phenyl, 4-(4'-Propyl-
cyclohexyl)-phenyl, 4-(4'-Butylcyclohexyl)-phenyl, 4-(4'-Pentylcyclohexyl)-
phenyl, 4-Chlorphenyl, Methylthio, Ethylthio, Butylthio, Octylthio, 2-
Ethyl-hexylthio, iso-Nonylthio, Cyclohexylthio, 4-Methylphenylmethylthio,
35 4-Butyl-phenylmethylthio, 4-Butoxy-phenylmethylthio, 4-Hexoxy-phenyl-

methythio, 4-Dodecyloxy-phenylmethythio, 4-Phenoxy-phenylmethythio, 4-Phenylmethoxy-phenylmethythio, 4-Acetoxy-phenylmethythio, 4-Butyryloxy-phenylmethythio, 4-Capronyloxy-phenylmethythio, 4-Benzoyloxy-phenylmethythio, 4-Phenyl-phenylmethythio, 4-Cyclohexyl-phenylmethythio, 05 4-(4-Ethylcyclohexyl)-phenylmethythio, 4-(4'-Propylcyclohexyl)-phenylmethythio, 4-(4'-Butylcyclohexyl)-phenylmethythio, 4-(4'-Pentylcyclohexyl)-phenylmethythio oder 2-Phenylethythio.

10 Für R⁶ sind im Rahmen der allgemeinen Definition die gleichen Reste wie für R⁵ zu nennen.

15 Reste R⁷ bzw. R⁸ sind beispielsweise C₁- bis C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₁- bis C₈-Alkoxy-carbonyl.

Einzelne Reste R⁷ bzw. R⁸ sind z.B. (gleich oder verschieden): Methyl, Ethyl, Phenyl, p-Chlorphenyl, Ethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl oder Cyclohexyl.

20 Ankondensierte Benzringe (für R⁷ und R⁸ zusammen) können beispielsweise durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Butoxy oder Chlor substituiert sein.

Für R⁹ sind z.B. neben Wasserstoff Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl, 4-Ethylphenyl oder 4-Butylphenyl zu nennen.

25 Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, bei denen X ein symmetrischer (1,3,4) Oxdiazolyl- oder Thiadiazolylrest ist.

Bevorzugte Substituenten R⁵ für diese Reste sind z.B.: Propyl, Butyl, 30 Hexyl, 3-Heptyl, Octyl, Nonyl, Dodecyl, 4-Butylphenyl, 4-Cyclohexylphenyl, 4-(4'-C₂- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-phenyl, Butylthio, Hexylthio, Octylthio, 2-Ethyl-hexylthio, iso-Nonylthio, Dodecylthio, Phenylmethythio, 4-Butylphenylmethythio, 4-Cyclohexyl-phenylmethythio, 4-(4'-C₂- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-phenylmethythio, 4-(C₄- bis C₁₂-Alkoxy)-phenylmethythio oder 35 4-Phenylmethoxy-phenylmethythio zu nennen.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich insbesondere als pleochroitische Farbstoffe in elektrooptischen Flüssigkristallanzeigen vom Guest-Host-Typ und zur Herstellung farbiger Polarisationsfolien.

- 05 Flüssigkristalline Materialien, welche pleochroitische Farbstoffe enthalten, finden Verwendung in Displays. Die Grundlagen der erfindungsgemäßen Verwendung sind bekannt und z.B. in H. Kelker u. R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals S. 611 ff (1980), R. J. Cox, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 55, S. 51 ff (1979), L. Pauls u. G. Schwarz, Elektronik 14, S. 66 ff
- 10 (1982) beschrieben. Weitere Literatur, welche die erfindungsgemäße Verwendung detailliert beschreibt, finden sich in den genannten Veröffentlichungen.

- Farbstoffe für Flüssigkristallmischungen müssen mehrere Anforderungen erfüllen. Siehe z.B. J. Constant et. al., J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 11, S. 479 ff (1978), F. Jones u. T. J. Reeve, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol 60, S. 99 ff (1980), EP 43904, EP 55838, EP 65869. Sie dürfen im elektrischen Feld nicht ionisieren, müssen einen möglichst hohen molaren Extinktionskoeffizienten und eine gute Löslichkeit in der verwendeten Flüssigkristallmatrix besitzen, müssen chemisch und insbesondere photochemisch stabil sein und zur Erzielung eines guten Kontrastes des "Guest-Host"-Displays einen Ordnungsgrad S möglichst größer 0,75 in der jeweiligen nematischen Phase aufweisen.
- 15
- 20

- 25 Farbstoffe, die diesen Anforderungen gerecht werden finden sich überwiegend in der Klasse der Anthrachinone. Siehe z.B. EP 56492, EP 44893, EP 59036, EP 54217.

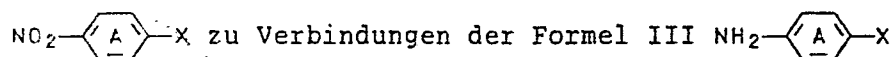
- Azofarbstoffe haben bisher vor allem den Nachteil, daß entweder die Löslichkeit oder die Lichtstabilität ungenügend sind.
- 30

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Farbstoffe bei gutem Ordnungsgrad auch hohe Löslichkeiten und gute Lichtstabilitäten in der jeweiligen Flüssigkristallmatrix.

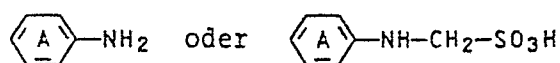
0155507

Die Verwendung dichroitischer Farbstoffe zur Herstellung von Polarisationsfolien wird z.B. von R. Mizoguchi, et. al. in Displays, Vol. 4, S. 201 ff (1983) beschrieben, dort findet sich auch noch weitere Literatur.

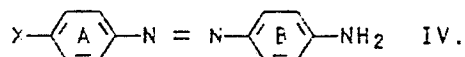
- 05 Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man Verbindungen der Formel II



reduzieren, diese z.B. mit Nitrosylschwefelsäure in Eisessig diazotieren
10 und dann mit Kupplungskomponenten der Formel



zu Verbindungen der Formel IV umsetzen:



Durch Diazotierung der Verbindungen der Formel IV und anschließende Kupplung mit Verbindungen der Formel HY ($\text{R}^3 = \text{H}$) erhält man die Verbindungen der Formel I, in die dann noch für $\text{R}^3 = \text{H}$ der Rest R^3 nach bekannten Methoden eingeführt wird.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II erfolgt nach bekannten Methoden, (siehe z.B. J.H. Boyer in Heterocyclic Compounds, (R.C. Elderfield), Volume 7, S. 508 ff und S. 525 ff, John Wiley a. Sons Inc., New York 1961, W.R. Sherman ibid, S. 558 ff und 587 ff, G. Vernin in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger a. E.C. Taylor), Volume 34/1, S. 166 ff, John Wiley a. Sons, New York 1979 und C. Temple in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger a. E.C. Taylor, Volume 37, S. 30 ff und 62 ff, John Wiley a. Sons, New York 1981).

Die Reduktion der Verbindungen der Formel II zu Verbindungen der Formel III wird z.B. in Eisessig mit Wasserstoff/Raney-Nickel oder mit Natriumsulfid in Dioxan durchgeführt (siehe z.B. Yang-i Lin u. S.A. Lang, J. Heterocycl. Chem. 17, 1273 (1980)).

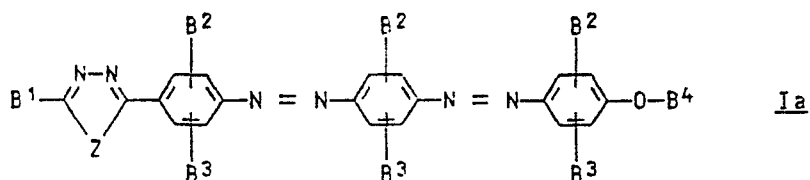
Die Reinigung der Farbstoffe kann durch Chromatographie über Kieselgel mit Toluol/Essigester-Gemischen als Laufmittel durchgeführt werden. Anschließend werden die Farbstoffe z.B. aus Toluol umkristallisiert. Die Reinheitskontrolle erfolgt durch Dunnschichtchromatographie und Elementaranalyse.

Repräsentative Herstellungsmethoden sind in den folgenden Beispielen 1 und 2 beschrieben. Die Angaben über Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

10

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia

15



in der

Z Sauerstoff oder Schwefel,

B¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Cycloalkylmercapto,

20

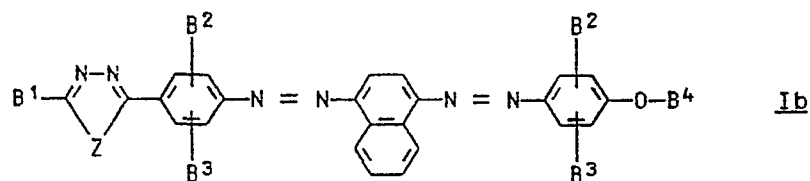
B² und B³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und

B⁴ C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, 4-(C₁- bis C₁₂-Alkyl)-benzyl, 4-Cyclohexylbenzyl, 4-(4'-C₁- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-benzyl sind.

25

Weiter von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ib

30

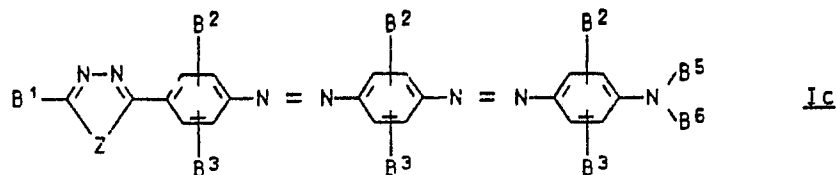


in der

Z, B¹, B², B³ und B⁴ die für Formel Ia angegebene Bedeutung haben.

35

Weiterhin sind bevorzugt Verbindungen der Formel Ic

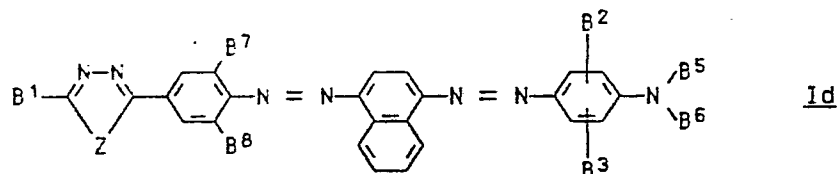


in der

Z, B¹, B² und B³ die für Formel Ia angegebene Bedeutung haben und

10 B⁵ und B⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, 2-Phenyl-ethyl, Benzyl, 4-(C₁- bis C₁₂-Alkyl)-benzyl, 4-Cyclohexylbenzyl, 4-(4'-C₁- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-benzyl oder Cyclohexyl oder zusammen mit dem Stickstoff Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino sind.

15 Weiter von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Id

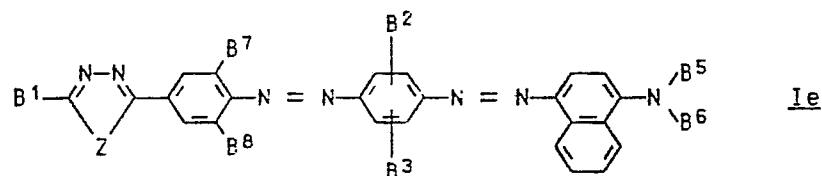


in der

B¹, B², B³, B⁵ und B⁶ die für Formel Ic angegebene Bedeutung haben und

B⁷ und B⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom, Chlor oder Cyan sind.

25 Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Verbindungen der Formel Ie

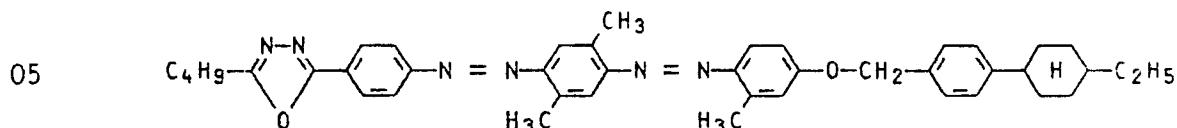


in der

B¹, B², B³, B⁵, B⁶ und B⁷ und B⁸ die für Formel Id angegebene Bedeutung haben.

Allgemeine Herstellungsmethoden

Beispiel 1



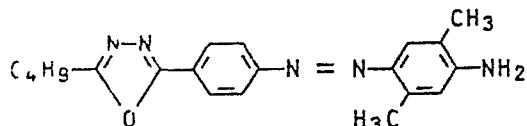
10 Zu einer Mischung aus 181 Teilen p-Nitrobenzoesäurehydrazid, 101 Teilen Triethylamin und 1000 Teilen N-Methylpyrrolidon werden unter Eiskühlung 121 Teile Valeriansäurechlorid gegeben. Danach rührt man die Lösung noch 4 h bei Raumtemperatur und gibt sie anschließend in 5000 Teile Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 250 Teile (95 % d. Th.) N-(p-Nitrobenzoyl)-N'-valerylhydrazin. Schmp.: 185 - 187 °C.

Ein Gemisch aus 80 Teilen N-(p-Nitrobenzoyl)-N'-valeryl-hydrazin, 5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 800 Teilen Xylol wird 4 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend gibt man die Lösung in 2000 Teile einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trennt die organische Phase ab und wäscht sie dreimal mit Wasser. Die Toluollösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, dann abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Man erhält 52 Teile (70 % d. Th.) 2-Butyl-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-oxdiazol vom Schmp.: 68 - 70 °C.

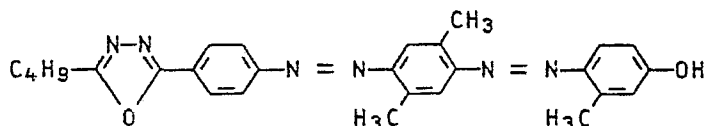
25 Eine Mischung aus 24,7 Teilen 2-Butyl-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-oxdiazol,
2,5 Teilen einer wässrigen Raney-Nickel-Suspension und 250 Teilen Eisessig
wird bei Raumtemperatur unter Schütteln hydriert. Nach beendeter Wasser-
stoffaufnahme gibt man 2,5 Teile Aktivkohle zu, filtriert die Mischung ab
und gibt das Filtrat in eine gesättigte wässrige Kochsalz-Lösung. Der ent-
standene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
30 Man erhält 16 Teile (74 % d. Th.) 2-Butyl-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-oxdiazol
vom Schmp.: 125 °C (Toluol).

Zu einem Gemisch aus 10,9 Teilen 2-Butyl-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-oxdiazol,
70 Teilen Eisessig und 30 Teilen Propionsäure gibt man bei 5 °C 18 Teile

Nitrosylschwefelsäure (34 %ig) und rührt dann noch 3 h bei 5 °C nach. Anschließend wird die Diazoniumsalzlösung unter Eiskühlung zu einer Mischung aus 6,1 Teilen 2,5-Dimethylanilin in 100 Teilen Eisessig gegeben. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und fällt dann den entstandenen Farbstoff der Formel

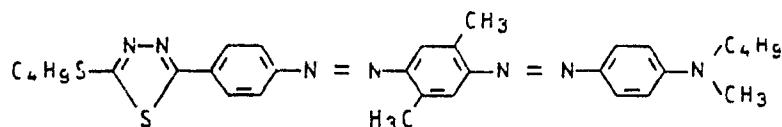


durch Zugabe von 600 Teilen Wasser aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit einer konz. wässrigen Natriumacetat-Lösung und anschließend nochmals mit Wasser gewaschen. Das gut trockengesaugte Nutschgut wird in 140 Teilen Eisessig und 60 Teilen Propionsäure aufgenommen, dann werden zu dieser Lösung bei 5 °C zunächst 15 Teile einer 23 %igen wässrigen Natriumnitrit-Lösung und danach 20 Teile konz. Salzsäure gegeben und die Mischung 3 h bei 5 °C gerührt. Man filtriert die gebildete Diazoniumsalz-Lösung ab und gibt das Filtrat unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5,4 Teilen m-Kresol in 100 Teilen Wasser und 2 Teilen Natronlauge. Durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge wird hierbei der pH-Wert der Lösung bei pH 7 gehalten. Die Mischung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Farbstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 17,8 Teile (76 % d. Th.) Bisazofarbstoff der Formel:



Schmp.: 244 °C.

Eine Mischung aus 4,7 Teilen des obigen Bisazofarbstoffs, 2,4 Teilen 4-(4'-Ethylcyclohexyl)-benzylchlorid, 1,4 Teilen Kaliumcarbonat und 40 Teilen Dimethylformamid wird 2 h bei 100 °C gerührt und anschließend in 200 Teile Wasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,9 Teile (84 % d. Th.) Rohfarbstoff des Beispiels 1, der durch wiederholte Umkristallisation aus Toluol gereinigt wird. Schmp.: 160 °C, λ_{max} (CH₂Cl₂): 405 nm.

Beispiel 2

05

Zu einer Suspension von 91 Teilen Kaliumdithiocarbamat in 900 Teilen N-Methylpyrrolidon werden unter Eiskühlung 85,9 Teile n-Butylbromid gegeben und die Mischung anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man 116,7 Teile p-Nitrobenzoylchlorid unter Eiskühlung zu, rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur und gibt das Reaktionsgemisch in 3000 Teile Eiswasser. Das zunächst ölig anfallende Butyl-3-(p-nitrobenzoyl)-dithiocarbamat kristallisiert beim Stehen über Nacht, wird dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das gut trockengesaugte Nutschgut wird in 1000 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen, die Mischung 1 h bei 50 °C gerührt und dann in 3000 Teile Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 130 Teile (70 % d. Th.) reines 2-Butylthio-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol vom Schmp.: 140 °C.

10

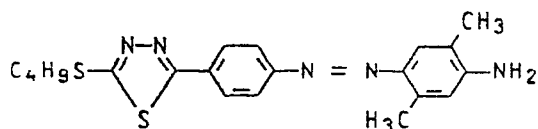
15

20

Die Hydrierung zum 2-Butylthio-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol wird nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Ausbeute: 71 % d. Th., Schmp.: 91 °C (Toluol).

13,3 Teile 2-Butylthio-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol werden wie im Beispiel 1 erläutert mit 18 Teilen Nitrosylschwefelsäure (34 %ig) in 70 Teilen Eisessig und 30 Teilen Propionsäure diazotiert und auf 6,1 Teile 2,5-Dimethylanilin in 100 Teilen Eisessig gekuppelt. Man erhält den Monoazofarbstoff der Formel:

25



30

Dieser wird als gut trockengesaugtes Nutschgut in 140 Teilen Eisessig und 50 Teilen Propionsäure suspendiert, dann werden zu dieser Mischung bei 5 °C zunächst 15 Teile einer 23 %igen wässrigen Natriumnitritlösung und dann 20 Teile konz. Salzsäure gegeben und die Mischung 4 h bei 5 °C ge-

35

ruhrt. Anschließend filtriert man die Diazoniumsalzlosung ab und gibt das Filtrat zu einer Mischung aus 8,2 Teilen N-Butyl-N-methylanilin, 150 Teilen iso-Butanol, 200 Teilen einer gesättigten wässrigen Natriumacetatlösung und 100 Teilen Eis. Das Gemisch wird über Nacht gerührt, der entstandene Farbstoff abgesaugt, mit Wasser, mit Methanol und dann nochmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18 Teile (63 % d. Th.) Rohfarbstoff des Beispiels 2, der durch Chromatographie über Kieselgel (Fa. Merck, Kieselgel 60, 0,063 - 0,0200 nm) mit einem Toluol/Essigester-Gemisch (40/1) als Eluationsmittel und anschließende Umkristallisation aus Toluol gereinigt wird.

Schmp.: 150 °C, $\lambda_{\max}$ (CH₂Cl₂): 505 nm

Bsp.		Schmp.	$\lambda_{\max}$ (CH ₂ Cl ₂)
3		120 °C	454 nm
4		240 °C	498 nm
5		146 °C	503 nm
6		01	503 nm
7		198 °C	538 nm
8		190 °C	531 nm

Bsp.		Schmp.	λ max (CH ₂ Cl ₂)
9		170 °C	543 nm
10		140 °C	540 nm
11		96 °C	539 nm
12		174 °C	565 nm
13		202 °C	605 nm
14		153 °C	542 nm
15		114 °C	543 nm
16		122 °C	541 nm
17		169 °C	583 nm

0155507

Ex. p.		Schmp.	λ max (CH ₂ Cl ₂)
18		144 °C	453 nm
19		150 °C	452 nm

Tabelle 1

Beispiel	Ordnungsgrad S (bei RT)	Löslichkeit L (bei RT)	Flüssigkristallmischung
1	0,76 0,76	1,6 % 1,3 %	ZLI 1840 ZLI 1957/5
2	0,74	1,1 %	ZLI 1957/5
4	0,78	< 0,2 %	ZLI 1840
5	0,73 0,73	1,4 % 1,3 %	ZLI 1840 ZLI 1957/5
6	0,68	> 5 %	ZLI 1957/5
7	0,74	1,4 %	ZLI 1840
8	0,76 0,76	1,3 % 0,5 %	ZLI 1840 ZLI 1957/5
9	0,79 0,77	0,6 % 0,3 %	ZLI 1840 ZLI 1957/5
10	0,74	1,2 %	ZLI 1957/5
11	0,74	> 5 %	ZLI 1957/5
12	0,71	0,8 %	ZLI 1957/5

Tabelle 2

Beispiel	Ordnungsgrad S (bei RT)	Löslichkeit L (bei RT)	Flüssigkristallmischung
14	0,77	0,7 %	ZLI 1957/5
15	0,8	> 5 %	ZLI 2452
16	0,81	> 5 %	ZLI 2452
17	0,75	—	ZLI 1957/5
18	0,82	3,1 %	ZLI 2452
19	0,77 0,84	> 5 % > 5 %	ZLI 1957/5 ZLI 2452

In Tabelle 1 sind für die Beispiele 1, 2 und 4 - 12 der bei Raumtemperatur gemessene Ordnungsgrad S, die ebenfalls bei Raumtemperatur bestimmte Löslichkeit L und die verwendeten Flüssigkristallmischungen der Fa. Merck zusammengefaßt.

05

Die ebenfalls bei Raumtemperatur gemessenen Werte für den Ordnungsgrad S und die Löslichkeit L der Beispiele 14-19 gemessen in ZLI 1957/5 oder ZLI 2452 finden sich in Tabelle 2.

10 Der Ordnungsgrad S wurde nach der bekannten Gleichung

$$S = \frac{CR-1}{CR+2} \text{ in handelsüblichen Meßzellen mit homogener Randorientierung}$$

(Polyimid) bestimmt. Das dichroitische Verhältnis CR wurde durch Messung
15 der Extinktionen E'' (Messung mit parallel zur Vorzugsrichtung der nematischen Phase polarisiertem Licht) und E^+ (Messung mit senkrecht zur Vorzugsrichtung der nematischen Phase polarisiertem Licht) nach der Beziehung

$$CR = \frac{E''}{E^+} \text{ ermittelt, wobei die Farbstoffkonzentration so gewählt wurde,}$$

20

daß E'' zwischen 1 und 2 lag. Die Messungen wurden an einem Spektralphotometer der Fa. Beckmann Acta CIII durchgeführt.

25 In Figur 1 sind die Extinktionen E'' und E^+ für die Verbindung des Beispiels 9 in ZLI 1840 dargestellt.

Die Löslichkeit wurde wie folgt bestimmt.

30 50 mg des jeweiligen Farbstoffs wurde 1 Woche bei Raumtemperatur in 1 ml Flüssigkristall eingerührt, die gesättigte Lösung vom Rückstand abzentrifugiert und die Löslichkeit durch Extinktionsvergleich ermittelt.

35



0155507

Die Bestimmung der Lichtstabilität der Farbstoffe im jeweiligen Flüssigkristall erfolgte durch Schnellbelichtung der Lösung in der Meßzelle im Suntest (Fa. Hanau) bei 25 °C. Die Farbstoffe zeigten, insbesondere bei Verwendung eines UV-Schutzlackes, eine gute Photostabilität. In den Figuren 2 und 3 ist die prozentuale Änderung von E" gegen die Belichtung für die Beispiele 1 und 5, gemessen in ZLI 1840, dargestellt.

10

15

20

25

30

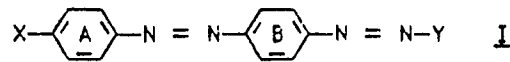
35

BASF ORIGINAL

Patentansprüche

1. 5-Ring-Heterocyclen enthaltende Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I

05

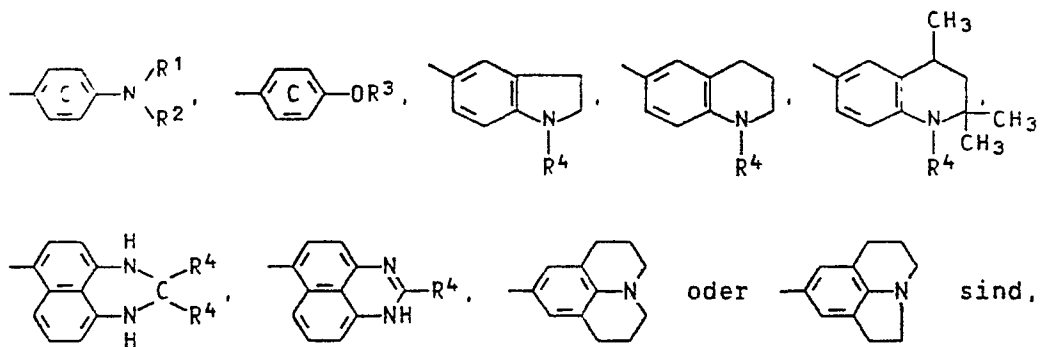


in der

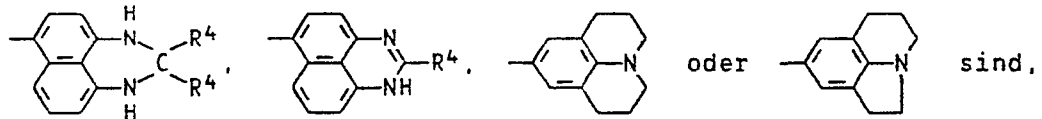
X ein 5-Ring-Heterocyclen der Oxazol-, Oxdiazol-, Thiazol-, Thia-
diazol-, Imidazol- oder Triazolreihe und

10

Y ein Rest der Formel



15



wobei die Ringe A, B und C noch substituiert und durch einen
Benzring anelliert sein können und wobei

20

R¹ und R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl
oder Cycloalkyl oder zusammen mit dem Stickstoff Piperidino,
Pyrrolidino oder Morpholino,

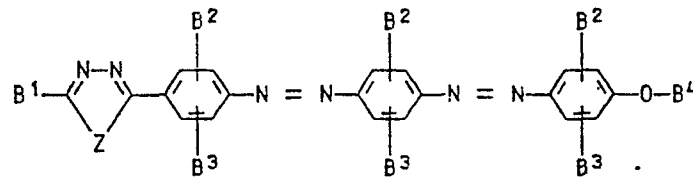
R³ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cyclo-
alkyl, Aralkyl, Acyl, Alkoxy- oder Aroxy-carbonyl oder Arylsulfo-
nyl und

25

R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

30

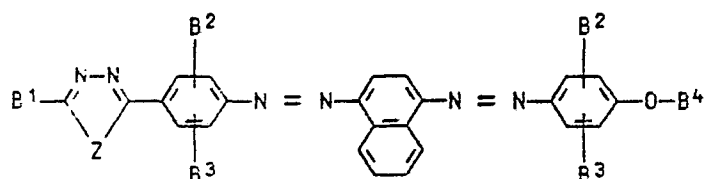


in der

35

- Z Sauerstoff oder Schwefel,
 B¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl
 oder Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Cyclo-
 alkylmercapto,
 05 B² und B³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und
 B⁴ C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, 4-(C₁- bis C₁₂-Alkyl)-
 benzyl, 4-Cyclohexylbenzyl, 4-(4'-C₁- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-
 benzyl sind.

10 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



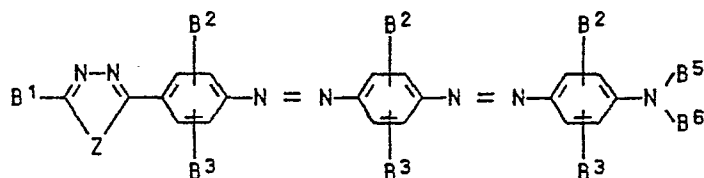
15

in der

Z, B¹, B², B³ und B⁴ die für Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

20



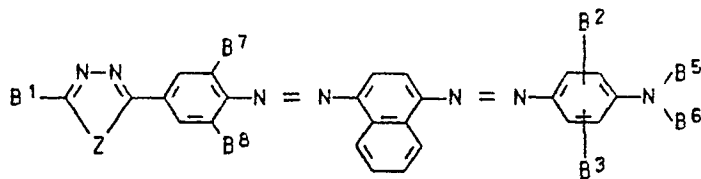
25 in der

Z, B¹, B² und B³ die für Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und

B⁵ und B⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, 2-Phenyl-
 ethyl, Benzyl, 4-(C₁- bis C₁₂-Alkyl)-benzyl, 4-Cyclohexylbenzyl,
 4-(4'-C₁- bis C₇-Alkylcyclohexyl)-benzyl oder Cyclohexyl oder
 30 zusammen mit dem Stickstoff Pyrrolidino, Piperidino oder Morpho-
 lino sind.

35

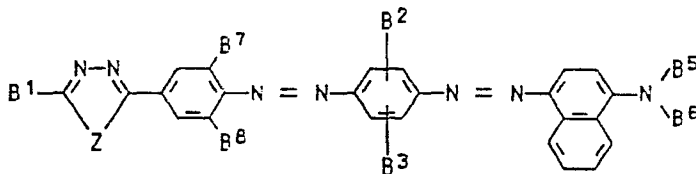
5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



in der

B¹, B², B³, B⁵ und B⁶ die für Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben und B⁷ und B⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom, Chlor oder Cyan sind.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



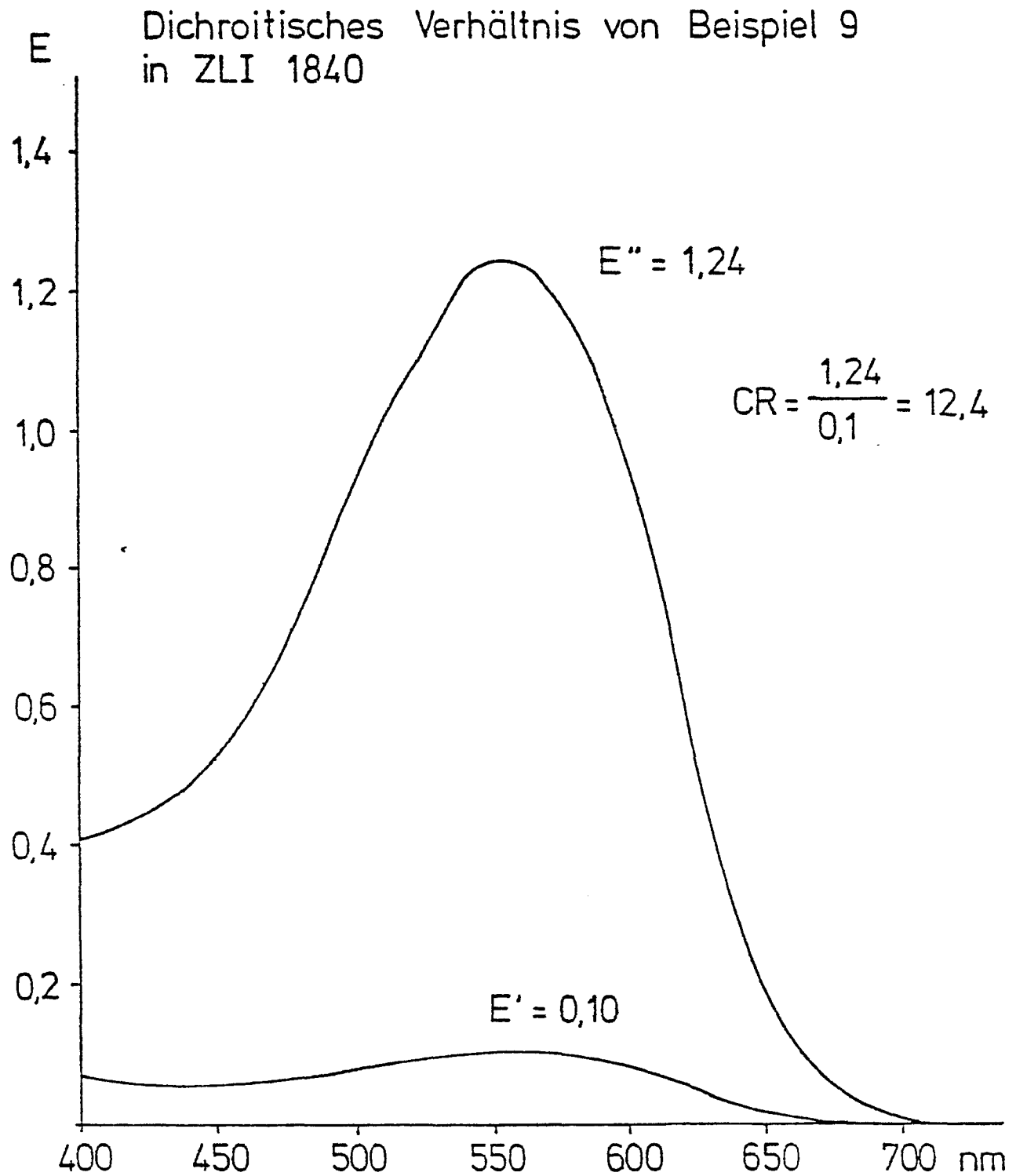
in der

B¹, B², B³, B⁵, B⁶, B⁷ und B⁸ die für Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

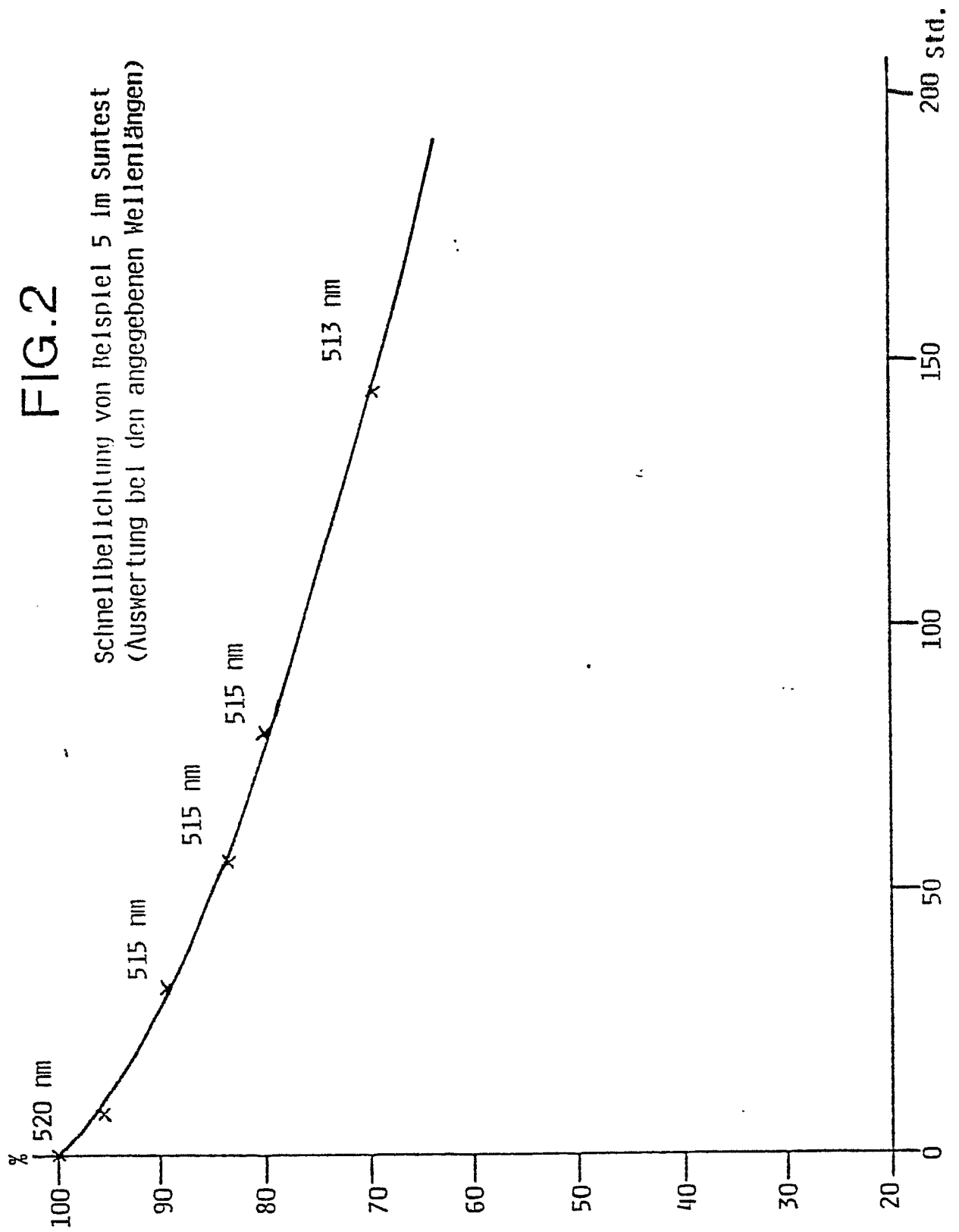
7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Farbstoffe in flüssig-kristallinen Medien sowie zum Färben von synthetischen Polymeren.

1/3

FIG.1



2/3



3/3

0155507

FIG.3

Schnellbelichtung von Beispiel 1 im Suntest
(Auswertung bei den angegebenen Wellenlängen)

